

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

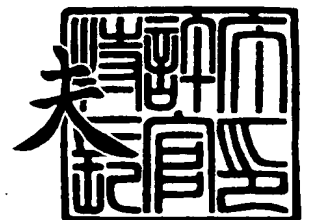
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 4 8 6 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 2 4 8 6 7]

出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 6 7 8 4

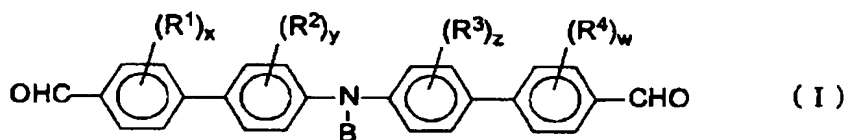
【書類名】 特許願
【整理番号】 0306170
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G08G 61/12
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 岡田 崇
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 佐々木 正臣
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 鳥居 昌史
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 匂坂 俊也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
 【氏名】 河村 慎一
【特許出願人】
 【識別番号】 000006747
 【氏名又は名称】 株式会社リコー
【代理人】
 【識別番号】 100070150
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊東 忠彦
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 002989
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9911477

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されるジアルデヒド化合物

【化 1】



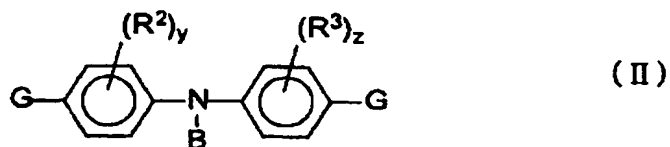
〔(I) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、

B は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基を表す。〕

【請求項 2】

一般式 (II) で表されるジハロゲン化合物と、一般式 (III) または (IV) で表される芳香族ホウ素化合物とを反応させることにより得られる請求項 1 に記載のジアルデヒド化合物。

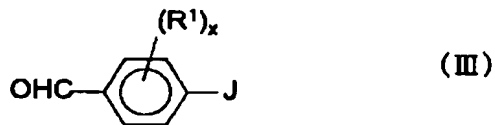
【化 2】



〔(II) 式中、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 y 、 z はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^2 、 R^3 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、

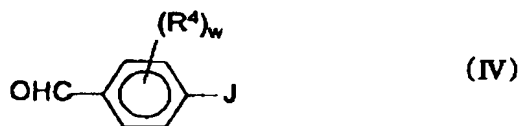
G は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、B は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基を表す。〕

【化3】



〔(III) 式中、J はボロン酸基またはボロン酸エステル基を表し、R¹ はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、x は 0 から 4 の整数を表す。〕

【化4】

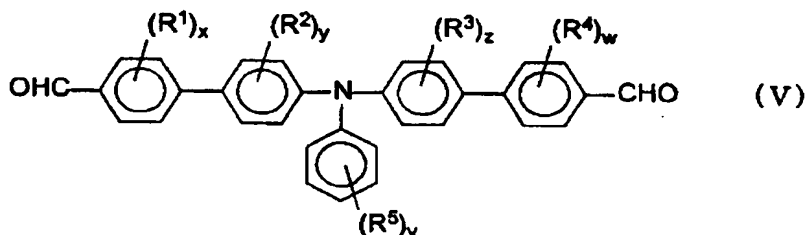


〔(IV) 式中、J はボロン酸基またはボロン酸エステル基を表し、R⁴ はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、w は 0 から 4 の整数を表す。〕

【請求項3】

一般式 (I) のジアルデヒド化合物が下記一般式 (V) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のジアルデヒド化合物

【化5】

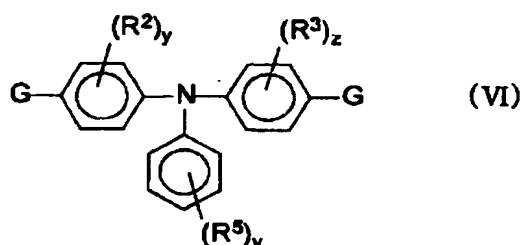


〔(V) 式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、v は 0 から 5 の整数を表し、x、y、z、w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよい。〕

【請求項 4】

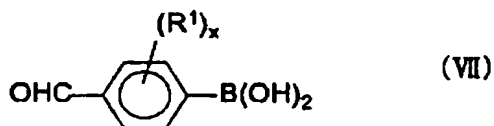
一般式 (I I) で表されるジハロゲン化合物が、下記一般式 (V I) で表され、一般式 (I I I) または (I V) で表される芳香族ホウ素化合物がそれぞれ下記一般式 (V I I) または (V I I I) で表され、前記ジハロゲン化合物 (V I) と芳香族ホウ素化合物 (V I I) または (V I I I) とを反応させることにより得られる請求項 3 に記載のジアルデヒド化合物。

【化 6】



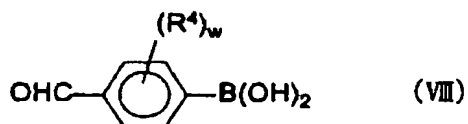
[(V I) 式中、 R^2 、 R^3 、 R^5 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 v は 0 から 5 の整数を表し、 y 、 z はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^2 、 R^3 、 R^5 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、 G は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。]

【化 7】



[(V I I) 式中、 R^1 はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x は 0 から 4 の整数を表す。]

【化 8】

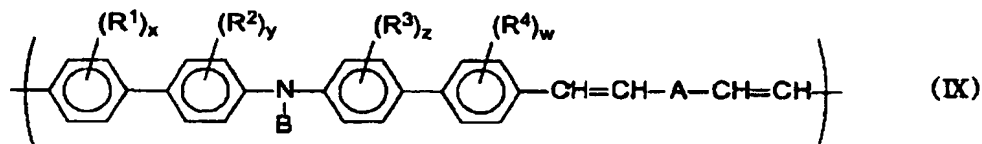


[(V I I I) 式中、 R^4 はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 w は 0 から 4 の整数を表す。]

【請求項 5】

下記一般式 (IX) で表される繰り返し単位を有する重合体。

【化 9】



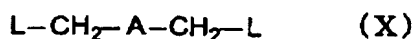
[(IX) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、

B は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基を表し、A は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表す。]

【請求項 6】

下記一般式 (X) と、一般式 (I) で表されるジアルデヒド化合物とを反応させることにより得られる請求項 5 に記載の一般式 (IX) で表される重合体。

【化 10】



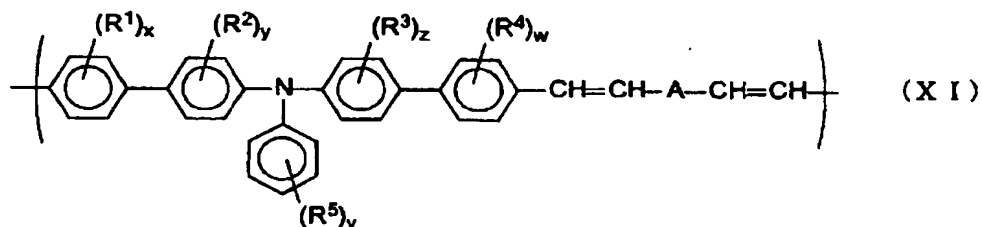
[(X) 式中、A は単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表し、

L は $\text{PO}(\text{OR}')_2$ (式中 R' は低級アルキル基を表す) または $\text{P}^+ \text{R}'_3 \text{Y}^-$ (式中 R' はフェニル基あるいはアルキル基を、Y はハロゲン原子を表す) を表す。]

【請求項 7】

一般式 (IX) で表される繰り返し単位を有する重合体が、下記一般式 (XI) で表されることを特徴とする請求項 5 に記載の繰り返し単位を有する重合体。

【化 11】



〔(X I) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 v は 0 から 5 の整数を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、
A は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表す。〕

【請求項 8】

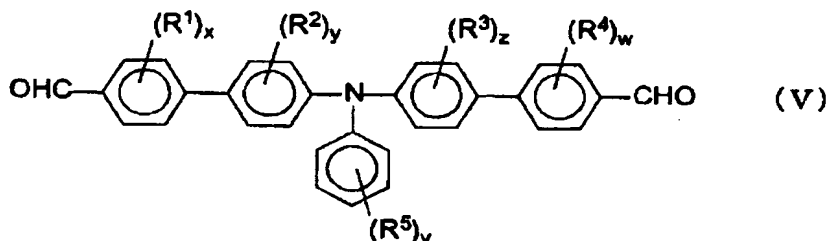
下記一般式 (X) と、下記一般式 (V) で表されるジアルデヒド化合物とを反応させることにより得られる請求項 7 に記載の一般式 (X I) で表される重合体。

【化 1 2】



〔(X) 式中、A は単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表し、
L は $PO(OR')_2$ (式中 R' は低級アルキル基を表す) または $P^+R''_3Y^-$ (式中 R'' はフェニル基あるいはアルキル基を、 Y はハロゲン原子を表す) を表す。〕

【化 1 3】



〔(V) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 v は 0 から 5 の整数を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよい。〕

【書類名】明細書

【発明の名称】新規なジアルデヒド化合物及びアリールアミン重合体

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なアリールアミン重合体に関し、さらに詳しくは有機EL素子用材料、有機トランジスタ用材料、または電子写真感光体用材料などの有機エレクトロニクス用素材などとして有用な新規なアリールアミン重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

有機材料の発光特性や電荷輸送特性を利用して、有機エレクトロルミネッセンス素子や、有機トランジスタ素子が提案されている。これらの素子に有機材料を用いることにより、軽量、安価、低製造コスト、フレキシブル等の利点が期待される。

【0003】

有機薄膜EL素子用の材料としては、低分子系および高分子系の様々な材料が報告されている。低分子系においては、種々の積層構造の採用により高効率化の実現が、またドーピング法をうまくコントロールすることにより耐久性の向上が報告されている。しかし、低分子集合体の場合には、長時間の経時において、膜状態の変化が生じることが報告されており、膜の安定性に関して本質的な問題点を抱えている。

【0004】

一方、高分子系材料においては、これまで、主にPPV (poly-p-phenylene vinylene) 系列やpoly-thiophene等の π 共役系高分子について精力的に検討が行われてきた。しかしながら、これらの材料系は純度を上げることが困難であることや、本質的に蛍光量子収率が低いことが問題点として挙げられ、高性能なEL素子は得られていないのが現状である。

【0005】

また π 共役高分子主鎖中にアリールアミン部位を含む高分子材料も検討されている(特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、非特許文献1)。高分子材料は本質的にガラス状態が安定であることを考慮すると、高蛍光量子効率を付与することができれば優れたEL素子の構築が可能となるため、この分野でさらなる改良が行われている。

【0006】

一方、有機薄膜トランジスタ素子においても、低分子系および高分子系の様々な材料が報告されている。例えば低分子材料ではペンタセン(非特許文献2)、フタロシアニン(非特許文献3)、フラーレン(特許文献5、非特許文献4)、アントラジチオフェン(特許文献6)、チオフェンオリゴマー(特許第3145294号公報、非特許文献5)、ビスジチエノチオフェン(非特許文献6)などが、また高分子材料ではポリチオフェン(非特許文献7)、ポリチエニレンビニレン(、非特許文献8)などの幾つかの材料が挙げられる。

【0007】

しかし、上記の材料においても、低分子系では膜の安定性に関する問題が、また、高分子系では、低いキャリア移動度という問題とともに高純度化が困難であるという問題もあり、更なる改良が望まれている。

【特許文献1】特開平10-310635号公報

【特許文献2】特開平8-157575号公報

【特許文献3】特表2002-515078号公報

【特許文献4】特許文献4WO97/09394

【特許文献5】特開平8-228034号公報

【特許文献6】特開平11-195790号公報

【非特許文献1】Synth. Met., 84, 269, 1997

【非特許文献2】Synth. Met., 51, 419, 1992

【非特許文献3】Appl. Phys. Lett., 69, 3066, 1996

【非特許文献4】Appl. Phys. Lett., 67, 121, 1995.

【非特許文献5】Chem. Mater., 4, 457, 1998

【非特許文献6】Appl. Phys. Lett., 71, 3871, 1997

【非特許文献7】Appl. Phys. Lett., 69, 4108, 1996

【非特許文献8】Appl. Phys. Lett., 63, 1372, 1993

【非特許文献9】M. Miyaura, A. Suzuki et al. Synth. Commun. vol. 11, 513 (1981)

【非特許文献10】R. F. Heck, Org. Reaction vol. 27, 345 (1981)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、優れた発光特性を有すると共に耐久性に優れた有機薄膜EL素子用の高分子材料として、有機トランジスタの活性層用高分子材料として、また、電子写真感光体用材料などの有機エレクトロニクス用素材として有用な新規アリールアミン重合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは鋭意検討した結果、特定の構成単位を含有する新規アリールアミン重合体により上記課題が解決されることを見出し、本発明に至った。

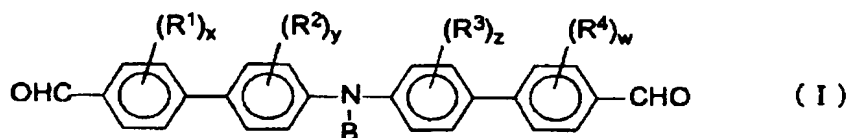
【0010】

すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔8〕で示される。

〔1〕 下記一般式（I）で表されるジアルデヒド化合物

【0011】

【化1】



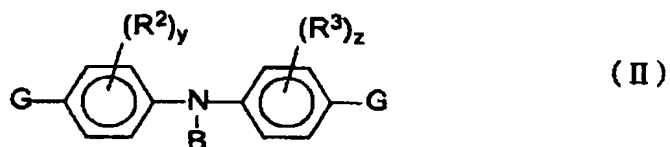
〔（I）式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、

B は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基を表す。]

〔2〕 一般式（II）で表されるジハロゲン化合物と、一般式（III）または（IV）で表される芳香族ホウ素化合物とを反応させることにより得られる前記〔1〕に記載のジアルデヒド化合物。

【0012】

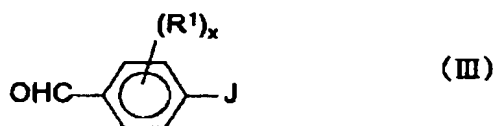
【化2】



〔(II) 式中、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 y 、 z はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^2 、 R^3 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、
G は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、B は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基を表す。〕

【0013】

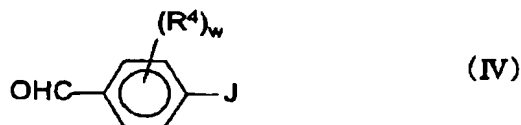
【化3】



〔(III) 式中、J はボロン酸基またはボロン酸エステル基を表し、 R^1 はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x は 0 から 4 の整数を表す。〕

【0014】

【化4】

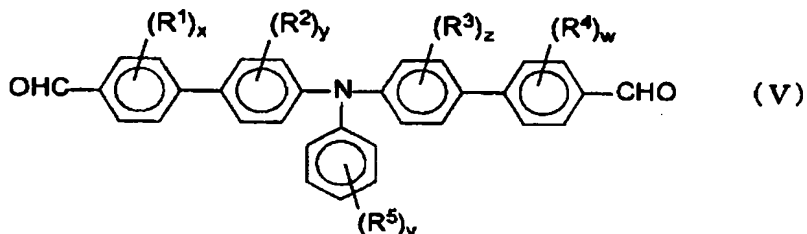


〔(IV) 式中、J はボロン酸基またはボロン酸エステル基を表し、 R^4 はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 w は 0 から 4 の整数を表す。〕

〔3〕 一般式 (I) のジアルデヒド化合物が下記一般式 (V) で表されることを特徴とする前記〔1〕に記載のジアルデヒド化合物

【0015】

【化5】

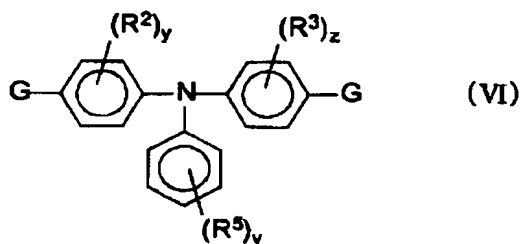


〔(V) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 v は 0 から 5 の整数を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよい。〕

〔4〕 一般式 (II) で表されるジハロゲン化合物が、下記一般式 (VI) で表され、一般式 (III) または (IV) で表される芳香族ホウ素化合物がそれぞれ下記一般式 (VII) または (VIII) で表され、前記ジハロゲン化合物 (VI) と芳香族ホウ素化合物 (VII) または (VIII) とを反応させることにより得られる前記〔3〕に記載のジアルデヒド化合物。

【0016】

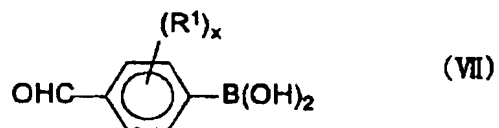
【化6】



〔(VI) 式中、 R^2 、 R^3 、 R^5 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 v は 0 から 5 の整数を表し、 y 、 z はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^2 、 R^3 、 R^5 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、 G は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。〕

【0017】

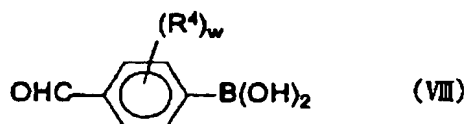
【化 7】



〔(VII) 式中、 R^1 はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x は 0 から 4 の整数を表す。〕

【0018】

【化 8】

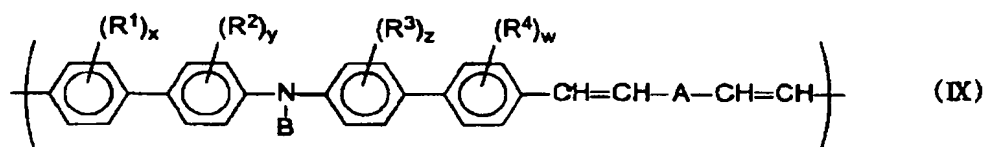


〔(VIII) 式中、 R^4 はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 w は 0 から 4 の整数を表す。〕

〔5〕 下記一般式 (IX) で表される繰り返し単位を有する重合体。

【0019】

【化 9】

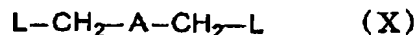


〔(IX) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、 B は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基を表し、 A は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表す。〕

〔6〕 下記一般式 (X) と、一般式 (I) で表されるジアルデヒド化合物とを反応させることにより得られる前記〔5〕に記載の一般式 (IX) で表される重合体。

【0020】

【化10】



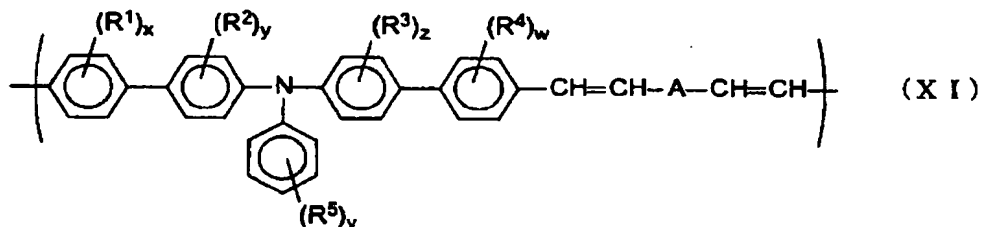
〔(X) 式中、Aは、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表し、

Lは $PO(OR')_2$ (式中 R' は低級アルキル基を表す) または $P^+R''_3Y^-$ (式中 R'' はフェニル基あるいはアルキル基を、Yはハロゲン原子を表す) を表す。]

〔7〕 一般式 (IX) で表される繰り返し単位を有する重合体が、下記一般式 (XI) で表されることを特徴とする前記〔5〕に記載の繰り返し単位を有する重合体。

【0021】

【化11】



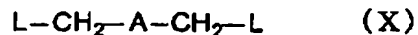
〔(XI) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 v は0から5の整数を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、

Aは、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表す。]

〔8〕 前記一般式 (X) と、前記一般式 (V) で表されるジアルデヒド化合物とを反応させることにより得られる前記〔7〕に記載の一般式 (XI) で表される重合体。

【0022】

【化12】

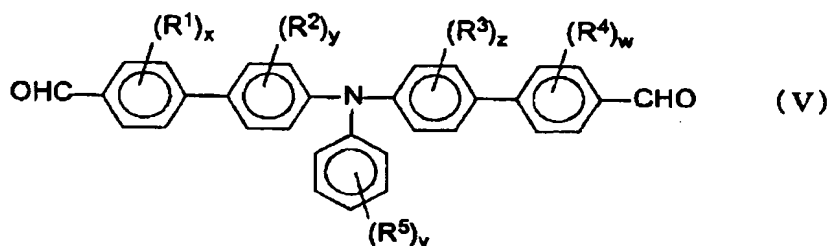


〔(X) 式中、Aは、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表し、

Lは $PO(OR')_2$ (式中 R' は低級アルキル基を表す) または $P^+R''_3Y^-$ (式中 R'' はフェニル基あるいはアルキル基を、Yはハロゲン原子を表す) を表す。]

【0023】

【化 13】



〔(V) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 v は 0 から 5 の整数を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよい。〕

【発明の効果】

【0024】

本発明の新規アリアルアミン重合体は、有機トランジスタ用の電荷輸送性高分子材料として、また優れた発光特性を有すると共に耐久性に優れた有機薄膜 EL 素子用の高分子材料として、また電子写真感光体用材料などの有機エレクトロニクス用素材として有用である。

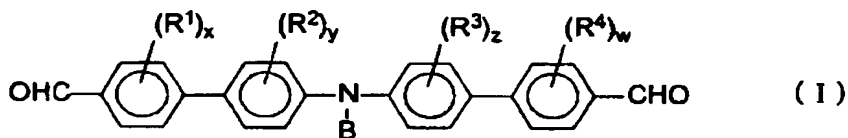
【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

まず、本発明のジアルデヒド化合物について説明する。本発明のジアルデヒド化合物は、下記一般式 (I) で表される。尚、本発明のジアルデヒド化合物は、後述の重合反応に好適に用いられる。

【0026】

【化 14】



(I) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、 B は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基を表す。

【0027】

上記芳香環上の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の、直

鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基を置換基として有していてもよく、得られる重合体の有機溶媒への溶解性向上の観点からは、置換基もしくは無置換の、アルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基が好ましい。

【0028】

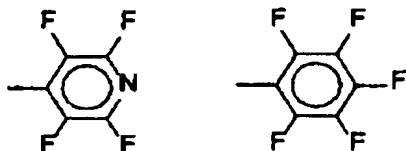
上記の置換基の炭素数が増加すれば、得られる重合体の溶解性はより向上するが、その反面、電荷輸送性等の特性は低下してしまうため、溶解性が損なわれない範囲で所望の特性が得られるような置換基を選択することが好ましい。その場合の好適な置換基の例としては炭素数が1～25の、アルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。より好適には炭素数が2～18の、アルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。これら置換基は同一のものを複数導入してもよいし、異なるものを複数導入してもよい。また、これらのアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基はさらにハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基または炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基で置換されたフェニル基を含有していてもよい。

【0029】

アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を一例として挙げることができ、アルコキシ基、アルキルチオ基としては上記アルキル基の結合位に酸素原子または硫黄原子を挿入してアルコキシ基、アルキルチオ基としたものが一例として挙げられる。

【0030】

【化15】



前記一般式 (I) における B としては、置換若しくは無置換の単環基、多環基（縮合多環基、非縮合多環基）芳香族炭化水素基の何れでもよく、一例として以下のものを挙げることができる。例えばフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【0031】

また、これら芳香族炭化水素基は以下に示す置換基を有していてもよい。

【0032】

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

【0033】

(2) 炭素数1～25の直鎖又は分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基。これらはさらにハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルチオ基で置換されていてもよい。

【0034】

(3) アリールオキシ基。（アリール基としてフェニル基、ナフチル基を有するアリー

ルオキシ基が挙げられる。これらは、ハロゲン原子を置換基として含有しても良く、炭素数 1~25 の直鎖または分岐鎖の、アルキル基又はアルコキシ基あるいはアルキルチオ基を含有していても良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。）

(4) アルキルチオ基又はアリールチオ基。(アルキルチオ基又はアリールチオ基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。)

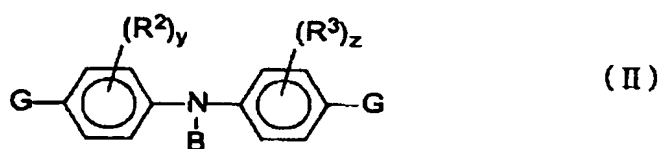
(5) アルキル置換アミノ基。(具体的には、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N, N-ジフェニルアミノ基、N, N-ジ(p-トリル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。)

(6) アシル基(アシル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。)

本発明の一般式 (I) に示されるジアルデヒド化合物は、(1) 下記一般式 (II) で表されるジハロゲン化合物と、一般式 (III) で表される芳香族ホウ素化合物とを反応させることにより得ることができる。

【0035】

【化16】



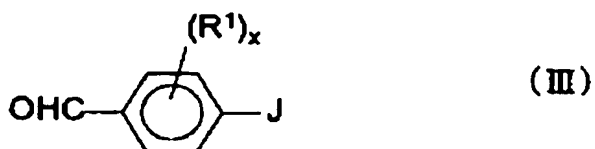
(II) 式中、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 y 、 z はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^2 、 R^3 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、 G は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、 B は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基を表す。

【0036】

尚、(II) 式において、 R^2 、 R^3 、そして B は、前記 (I) 式の場合と同様に構成される。

【0037】

【化17】



(III) 式中、 J はボロン酸基またはボロン酸エステル基を表し、 R^1 はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択さ

れる基を表し、 x は 0 から 4 の整数を表す。

【0038】

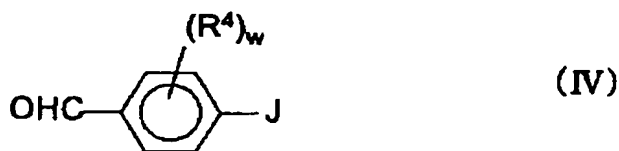
尚、(III) 式において、 R^1 は、前記 (I) 式の場合と同様に構成される。

【0039】

また、本発明の一般式 (I) に示されるジアルデヒド化合物は、(2) 前記一般式 (I) で表されるジハロゲン化合物と、一般式 (IV) で表される芳香族ホウ素化合物とを反応させることにより得ることができる。

【0040】

【化18】



(IV) 式中、 J はボロン酸基またはボロン酸エステル基を表し、 R^4 はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 w は 0 から 4 の整数を表す。

【0041】

尚、(IV) 式において、 R^4 は、前記 (I) 式の場合と同様に構成される。

【0042】

前記 (1) と (2) の反応は、パラジウム触媒を用いるアリールホウ素化合物と有機ハロゲン化合物とのクロスカップリング反応である Suzuki-Miyaura 反応として知られている (例えば、非特許文献 9)。

【0043】

前記 (1) 及び (2) の反応において、ハロゲン原子 G としては反応性の点からヨウ素化合物あるいは臭素化合物が好ましい。

【0044】

パラジウム触媒としては $Pd(PPh_3)_4$ 、 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 、 $Pd(OAc)_2$ および $PdCl_2$ など種々の触媒を用いることができるが、最も汎用的には $Pd(PPh_3)_4$ が用いられる。

【0045】

(1) 及び (2) の反応には塩基が必ず必要であるが、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ などの比較的弱い塩基が良好な結果を与える。立体障害等の影響を受ける場合には、 $Ba(OH)_2$ や K_3PO_4 などの強塩基が有効である。その他苛性ソーダ、苛性カリ、金属アルコシド等、例えばカリウム t -ブトキシド、ナトリウム t -ブトキシド、リチウム t -ブトキシド、カリウム 2-メチル-2-ブトキシド、ナトリウム 2-メチル-2-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、カリウムメトキシドなども用いることができる。トリエチルアミン等の有機塩基も用いることができる。

【0046】

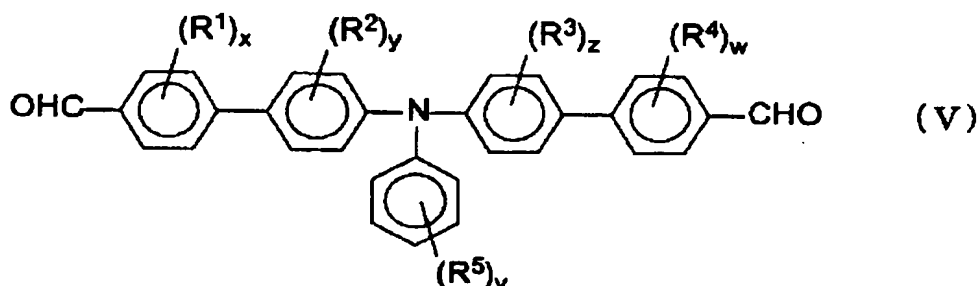
反応溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル等のアルコールおよびエーテル系、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル系の他ベンゼン、トルエン、キシレン、ジメチルスルホキシド、 N , N -ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を挙げることができる。

【0047】

本発明の一般式 (I) のジアルデヒド化合物としては、下記一般式 (V) で表されるものが好ましい。(理由)

【0048】

【化19】



(V) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 v は 0 から 5 の整数を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよい。

【0049】

尚、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、前記 (I) 式における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 と同様に構成される。

【0050】

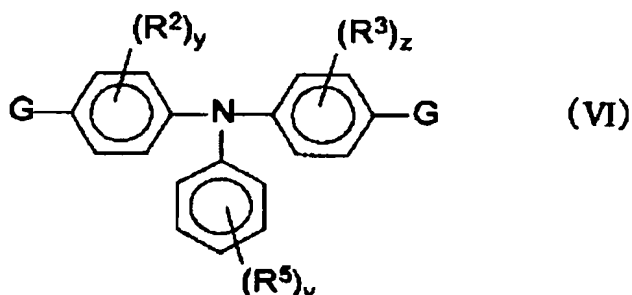
上記下記一般式 (V) で表されるジアルデヒド化合物は、前記 (1) の反応又は (2) の反応によって得ることができる。具体的には、次のようにして合成することができる。

【0051】

前記 (1) の反応による場合、前記一般式 (II) で表されるジハロゲン化合物として下記一般式 (VI) で表される化合物を用い、前記一般式 (III) で表される芳香族ホウ素化合物として下記一般式 (VII) で表される化合物を用い、一般式 (VI) で表される化合物と一般式 (VII) で表される化合物とを反応させることにより、一般式 (V) で表されるジアルデヒド化合物を合成することが好ましい。

【0052】

【化 20】



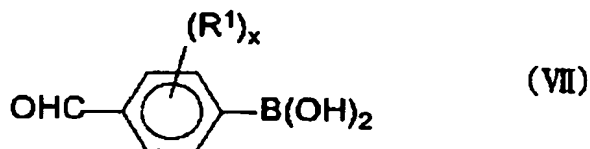
(VI) 式中、 R^2 、 R^3 、 R^5 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 v は 0 から 5 の整数を表し、 y 、 z はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^2 、 R^3 、 R^5 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、 G は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

【0053】

尚、 R^2 、 R^3 、 R^5 は、前記 (I) 式における R^2 、 R^3 と同様に構成される。

【0054】

【化 21】



(VII) 式中、 R^1 はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x は 0 から 4 の整数を表す。

【0055】

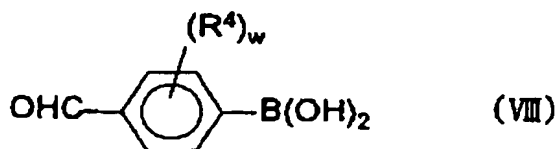
尚、 R^1 は、前記 (I) 式における R^1 と同様に構成される。

【0056】

前記 (2) の反応により一般式 (V) で表されるジアルデヒド化合物を得る場合、前記一般式 (II) で表されるジハロゲン化合物として一般式 (VI) で表される化合物を用い、一般式 (III) で表される芳香族ホウ素化合物として一般式 (VII) で表される化合物を用い、一般式 (VI) で表される化合物と一般式 (VII) で表される化合物とを反応させることにより、一般式 (V) で表されるジアルデヒド化合物を合成することが好ましい。

【0057】

【化 2 2】



(VIII) 式中、 R^4 はハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 w は 0 から 4 の整数を表す。

【0058】

尚、 R^4 は、前記 (I) 式における R^4 と同様に構成される。

【0059】

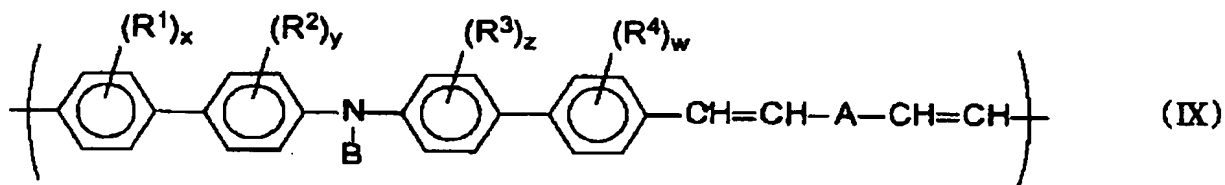
次に本発明の重合体について説明する。

【0060】

本発明の重合体は、後述のとおり、前記一般式 (I) で表されるジアルデヒド化合物を用いて得られるものであり、下記一般式 (IX) で表される繰り返し単位を有する重合体である。

【0061】

【化 2 3】



(IX) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、 B は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基を表し、 A は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表す。

【0062】

前記一般式 (IX) における A としては、置換もしくは無置換の単環基、多環基（縮合多環基、非縮合多環基）芳香族炭化水素基の二価基であれば何れでもよく、一例として以下のものを挙げることができる。例えば、フェニル基、ナフチル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【0063】

また、これら芳香族炭化水素基は以下に示す置換基を有していてもよい。

【0064】

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

【0065】

(2) 炭素数1～25の直鎖又は分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基。これらはさらにハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルチオ基で置換されているもよい。

【0066】

(3) アリールオキシ基。(アリール基としてフェニル基、ナフチル基を有するアリールオキシ基が挙げられる。これらは、ハロゲン原子を置換基として含有しても良く、炭素数1～25の直鎖または分岐鎖の、アルキル基又はアルコキシ基あるいはアルキルチオ基を含有しているも良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。)

(4) アルキルチオ基又はアリールチオ基。(アルキルチオ基又はアリールチオ基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。)

(5) アルキル置換アミノ基。(具体的には、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(p-トリル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。)

(6) アシル基(アシル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。)

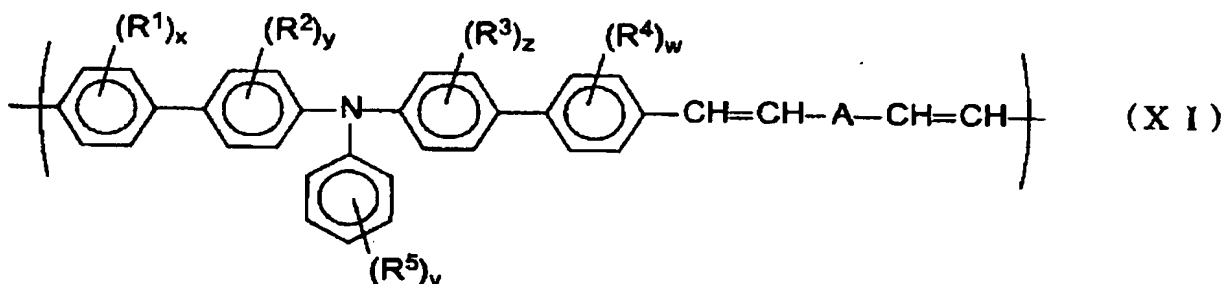
また、一般式(I X)におけるBは、前記一般式(I)で表されるジアルデヒド化合物の場合と同様に構成される。

【0067】

本発明の一般式(I X)で表される繰り返し単位を有する重合体は、下記一般式(X I)で表される重合体であることが好ましい。

【0068】

【化24】



(X I) 式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、v は0から5の整数を表し、x、y、z、w はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ は同一でも別異でもよく、Aは、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表す。

【0069】

尚、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ は、前記(I)式におけるR¹、R²、R³、R⁴と同様に構成される。Aは一般式(I X)の場合と同様に構成される。

【0070】

本発明のアリールアミン重合体 (IX)、さらに (XI) は芳香環上にハロゲン原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基を置換基として有していてもよく、有機溶媒への溶解性向上の観点からは、置換基もしくは無置換の、アルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基が好ましい。これら置換基の炭素数が増加すれば溶解性はより向上するが、その反面、電荷輸送性等の特性は低下してしまうため、溶解性が損なわれない範囲で所望の特性が得られるような置換基を選択することが好ましい。その場合の好適な置換基の例としては炭素数が 1~25 の、アルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。より好適には炭素数が 2~18 の、アルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。これら置換基は同一のものを複数導入してもよいし、異なるものを複数導入してもよい。また、これらのアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基はさらにハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基または炭素数 1~12 の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基で置換されたフェニル基を含有していてもよい。

【0071】

アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を一例として挙げることができ、アルコキシ基、アルキルチオ基としては上記アルキル基の結合位に酸素原子または硫黄原子を挿入してアルコキシ基、アルキルチオ基としたものが一例として挙げられる。

【0072】

本発明の重合体は、アルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基の存在により、溶媒への溶解性が向上する。これらの材質において溶解性を向上させることは、有機EL素子や有機トランジスタ素子および電子写真用感光体製造の際の、湿式成膜過程の製造許容範囲が大きくなることから重要である。例えば塗工溶媒の選択枝の拡大、溶液調製時の温度範囲の拡大、溶媒の乾燥時の温度及び圧力範囲の拡大となり、これらプロセスビリティの高さにより、結果的に高純度で均一性の高い高品質な薄膜が得られる可能性が高くなる。

【0073】

以下、アリールアミン重合体の製造法について説明する。

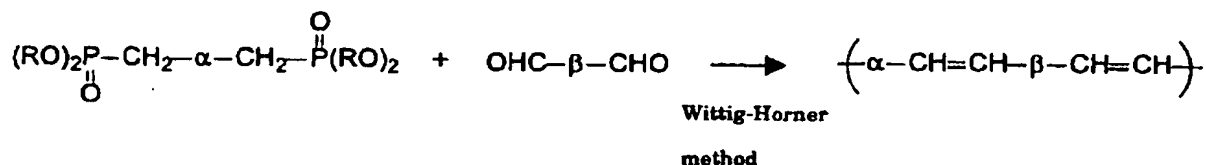
【0074】

その例として、重合反応 1~3 を以下に示す。

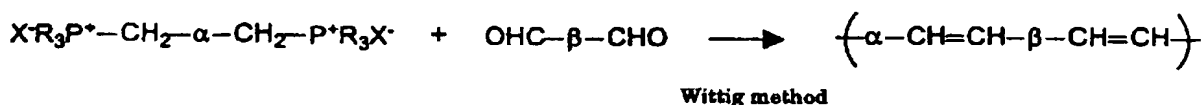
【0075】

【化 2 5】

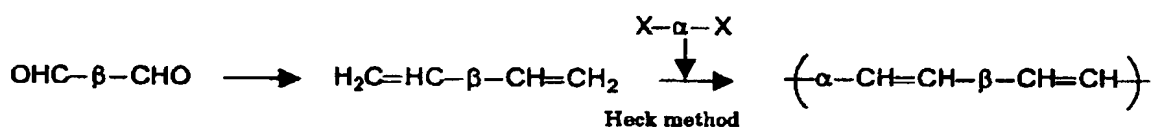
1.



2.



3.



反応 1. においては、塩基存在下、芳香族ジアルデヒドと芳香族ジホスホン酸エステルを用いた Wittig-Horner 反応により重合させることができる。

【0076】

反応 2. においては、塩基存在下、芳香族ジアルデヒドと芳香族ジホスホニウム塩を用いた Wittig 反応により重合させることができる。

【0077】

反応 3. においては、芳香族ジアルデヒドを Wittig 反応によりジビニル体に変換し、これを Pd 触媒存在下、芳香族ジハロゲン体と縮合反応することにより重合させることができる。（例えば非特許文献 10）

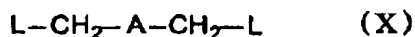
本発明の一般式 (IX) で表される重合体は、次のように、上記重合反応 1 又は 2 により重合することが好ましい。

【0078】

即ち、本発明の一般式 (IX) で表される重合体は、下記一般式 (X) と、前記一般式 (I) で表されるジアルデヒド化合物とを反応させることにより得ることができる。

【0079】

【化 2 6】



(X) 式中、A は単環式、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基の二価基を表し、L は $\text{PO}(\text{OR}')_2$ (式中 R' は低級アルキル基を表す) または $\text{P}^+\text{R}'$ 、

3 Y⁻ (式中 R' はフェニル基あるいはアルキル基を、Y はハロゲン原子を表す) を表す。

【0080】

尚、A は一般式 (IX) の場合と同様に構成される。

【0081】

前記一般式 (XI) で表される重合体は、一般式 (IX) で表される重合体の好ましい態様であり、前記一般式 (X) と、前記一般式 (V) で表されるジアルデヒド化合物とを反応させることにより得ることができる。

【0082】

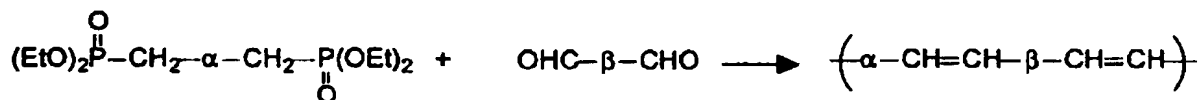
次に、一例として Wittig-Horner 反応を用いたアリールアミン重合体の製造方法について詳細に説明する。

【0083】

Wittig-Horner 反応を用いた重合体の製造方法においては、本発明の重合体は、下記の反応式で示されるように、ホスホン酸エステル化合物およびアルデヒド化合物が化学量論的に等しく存在する溶液と、その 2 倍モル量以上の塩基を混合し、重合反応を進行させることにより得ることができる。

【0084】

【化 27】



また、複数種のホスホン酸エステル化合物あるいはアルデヒド化合物を反応系内に添加することにより、ランダム共重合体を得ることもでき、諸特性を調整することも可能である。

【0085】

上記反応に使用する塩基はホスホネートカルボアニオンが形成されるものであれば特に限定されず、金属アルコシド、金属ヒドリド、有機リチウム化合物等が挙げられ、例えばカリウム *t*-ブトキシド、ナトリウム *t*-ブトキシド、リチウム *t*-ブトキシド、カリウム 2-メチル-2-ブトキシド、ナトリウム 2-メチル-2-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、カリウムメトキシド、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムナフチリド、リチウムアミド、リチウムジイソプロピルアミド等を挙げることができる。

【0086】

反応に用いる塩基の量は、通常ホスホン酸エステル化合物の重合活性点に対して同量使用するだけでよいが、さらに過剰量用いても支障ない。

【0087】

上記の塩基は固形状態や懸濁溶液の状態で反応系内に添加してもよいが、得られる重合体の均質性を良好にする為に、特に均一溶液として添加する事が好ましい。塩基を溶解する溶媒としては、使用する塩基と安定な溶液を形成する溶媒を選択しなければならない。更に、その他の要因として塩基の溶解度が高いものがよいこと、反応系で生成する高分子量体の反応溶媒に対する溶解性を損ねないものがよいこと、さらに生成する高分子量体が良好に溶解する溶媒がよいことを考慮し、用いる塩基と製造する高分子量体の特性に応じ

て、一般に知られているアルコール系、エーテル系、アミン系、炭化水素系溶媒等から任意に選択することができる。

【0088】

塩基とそれを均一に溶解する溶媒の組み合わせとしては、例えばナトリウムメトキシドのメタノール溶液、ナトリウムエトキシドのエタノール溶液、カリウム t -ブトキシドの2-プロパノール溶液、カリウム t -ブトキシドの2-メチル-2-プロパノール溶液、カリウム t -ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液、カリウム t -ブトキシドのジオキサン溶液、 n -ブチルリチウムのヘキサン溶液、メチルリチウムのエーテル溶液、リチウム t -ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液、リチウムジイソプロピルアミドのシクロヘキサン溶液、カリウムビストリメチルシリルアミドのトルエン溶液等をはじめとして、種々の組み合わせの溶液が挙げられ、幾つかの溶液は市販品として容易に入手することができる。温和な反応条件、取り扱いの容易さの観点から好ましくは金属アルコキシド系の溶液が用いられ、生成する重合体の溶解性、取り扱いの容易さ、反応の効率性、生成する重合体の溶解性等の観点からより、好ましくは金属 t -ブトキシドのエーテル系が用いられ、さらに好ましくはカリウム t -ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液が用いられる。

【0089】

上記重合反応はホスホン酸エステル化合物およびアルデヒド化合物の溶液に塩基溶液を添加してもよく、塩基溶液にホスホン酸エステル化合物およびアルデヒド化合物の溶液を加えてもよく、同時に反応系に加えてもよく、添加の順序に制約はない。

【0090】

上記重合反応における重合時間は、用いられるモノマーの反応性、または望まれる重合体の分子量等に応じて適宜設定すればよいが、0.2時間～30時間が好適である。

【0091】

上記重合反応における反応温度は特に制御する必要なく室温において良好に重合反応が進行するが、反応効率をより上げるために加熱したり、またはより温和な条件に冷却することも可能である。

【0092】

また、以上の重合操作において分子量を調節するために分子量調節剤、または末端修飾基として重合体の末端を封止するための封止剤を反応途中または反応後に添加することも可能であり、反応開始時に添加しておくことも可能である。従って、本発明におけるアリールアミン重合体の末端には停止剤に基づく置換基が結合してもよい。

【0093】

分子量調節剤、末端封止剤としては、ベンジルホスホン酸ジエチル、ベンズアルデヒド等のホスホン酸エステル基やアルデヒド基を1個有する化合物が挙げられる。

【0094】

本発明の重合体の好ましい分子量はポリスチレン換算数平均分子量で1000～1000000であり、より好ましくは2000～500000である。分子量が小さすぎる場合にはクラックの発生等成膜性が悪化し実用性に乏しくなる。また分子量が大きすぎる場合には、一般の有機溶媒への溶解性が悪くなり、溶液の粘度が高くなって塗工が困難になり、やはり実用性の上で問題になる。

【0095】

また、機械的特性を改良するために重合時に分岐化剤を少量加えることもできる。使用される分岐化剤は、重合反応活性基を3つ以上（同種でも異種でもよい）有する化合物である。これらの分岐化剤は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。

【0096】

以上のようにして得られたアリールアミン重合体は、重合に使用した塩基、未反応モノマー、末端停止剤、又、重合中に発生した無機塩等の不純物を除去して使用される。これら精製操作は再沈澱、抽出、ソックスレー抽出、限外濾過、透析等をはじめとする従来公知の方法を使用できる。

【0097】

上記製造方法により得られた本発明の重合体は、スピンコート法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法、ドクターブレード法、スクリーン印刷法等の公知の成膜方法により、クラックのない強度、靱性、耐久性等に優れた良好な薄膜を作製することが可能であり、有機EL素子、有機トランジスタ素子などの材料として好適に用いることが可能である。

【実施例】

【0098】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これら実施例によって制限されるものではない。

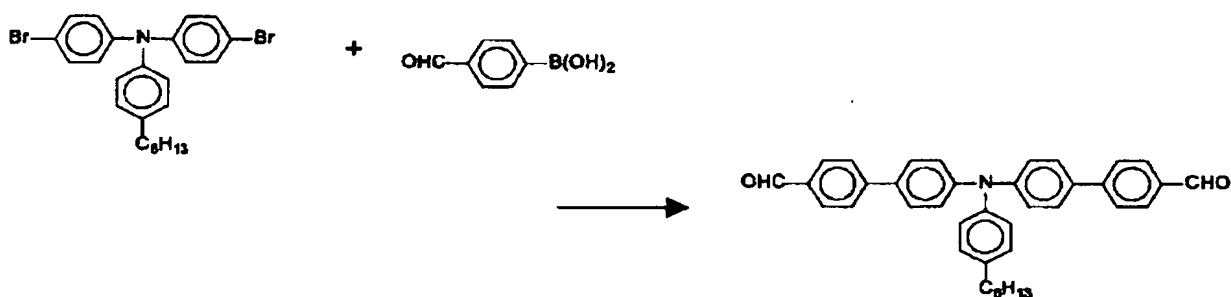
【0099】

実施例 1

ジアルデヒド化合物の合成

【0100】

【化28】



300 ml 四つ口フラスコに、上記ジハロゲン化合物 14.62 g (30.0 mmol)、エタノール 20 ml に溶解させた 4-ホルミルフェニルボロン酸 9.90 g (66.0 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 1.08 g (0.9 mmol)、トルエン 120 ml、22%炭酸ナトリウム水溶液 60 ml を入れ、窒素雰囲気下、6時間加熱還流した。室温まで冷却した後、有機層を水洗し、カラムクロマトグラフィー(トルエン/シクロヘキサン=4/1(体積比))にて単離した後、熱エタノール洗浄による精製を行い、乾燥し、8.54 g の黄色結晶を得た。収率は 53%、得られた化合物の融点は 143℃ あった。

【0101】

尚、元素分析値(計算値)は、C: 84.82% (84.88%)、H: 6.60% (6.56%)、N: 2.65% (2.60%) である。

【0102】

赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図1に示した。

【0103】

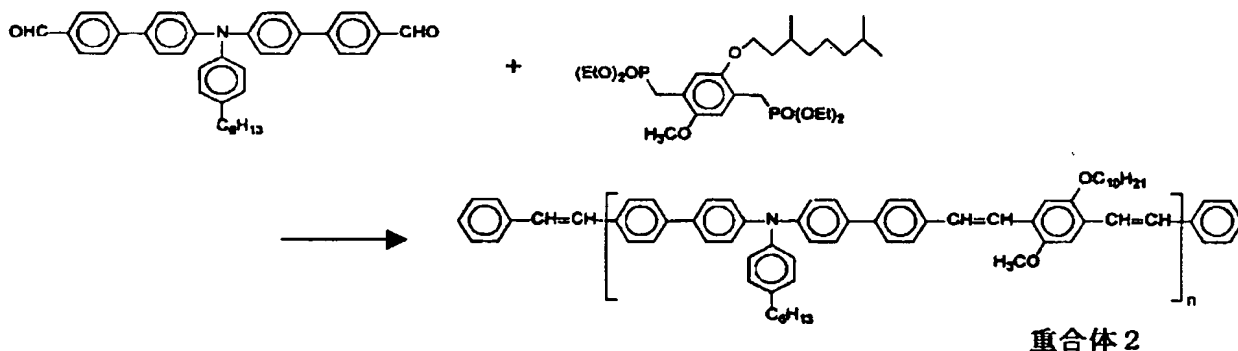
CHO伸縮振動 1698 cm⁻¹

実施例 2

重合体 1 の合成

【0104】

【化 3 0】



100 ml 四つ口フラスコに、上記のジアルデヒド 2.00 g (3.72 mmol) 及びジホスホネート 2.10 g (3.72 mmol) を入れ、窒素置換してテトラヒドロフラン 40 ml およびベンズアルデヒド 9.9 mg (0.09 mmol) を加えた。この溶液にカリウム *t*-ブトキシドの 1.0 mol dm⁻³ テトラヒドロフラン溶液 11.2 ml (11.2 mmol) を滴下し室温で 2 時間攪拌した後、ベンジルホスホン酸ジエチルを 85 mg (0.37 mmol) 加え、さらに 1 時間攪拌した。酢酸およそ 1.5 ml を加えて反応を終了し、溶液を水洗した。溶媒を減圧留去した後テトラヒドロフラン及びメタノールを用いて再沈澱による精製を行ない、ポリマー 2.20 g を得た。収率は 75 % であった。

【 0 1 1 0 】

尚、元素分析値（計算値）；C：85.95%（86.21%）、H：8.07%（8.00%）、N：1.59%（1.76%）である。

【 0 1 1 1 】

GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は29800、重量平均分子量は83000であった。

【 0 1 1 2 】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図3に示した。

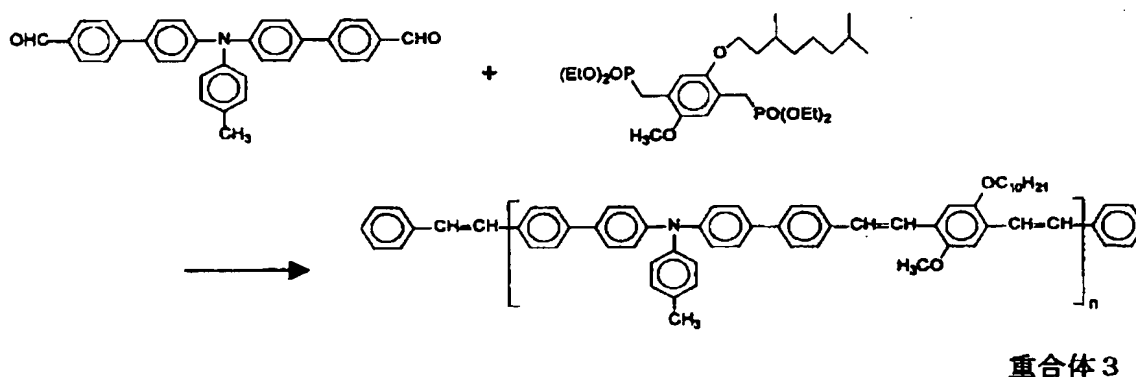
【0 1 1 3】

实施例 4

重合体 3 の合成

【 0 1 1 4 】

【化 31】



200 ml 四つ口フラスコに、上記のジアルデヒド 0.783 g (1.675 mmol) 及びジホスホネート 0.946 g (1.675 mmol) を入れ、窒素置換してテトラヒドロフラン 80 ml およびベンズアルデヒド 5.53 mg (0.052 mmol) を加えた。この溶液にカリウム *t*-ブトキシドの 1.0 mol dm^{-3} テトラヒドロフラン溶液 5.0 ml (5.0 mmol) を滴下し室温で 2 時間攪拌した後、ベンジルホスホン酸ジエチルを 38.2 mg (0.168 mmol) 加え、さらに 1 時間攪拌した。酢酸およそ 1 ml を加えて反応を終了し、溶液を水洗した。溶媒を減圧留去した後テトラヒドロフラン及びメタノールを用いて再沈澱による精製を行ない、ポリマー 0.76 g を得た。収率は 62% であった。

【0115】

尚、元素分析値 (計算値) は、C : 86.55% (86.27%)、H : 7.20% (7.38%)、N : 2.12% (1.93%) である。

【0116】

GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 45000、重量平均分子量は 103700 であった。

【0117】

赤外吸収スペクトル (NaCl キャスト膜) を図 4 に示した。

【図面の簡単な説明】

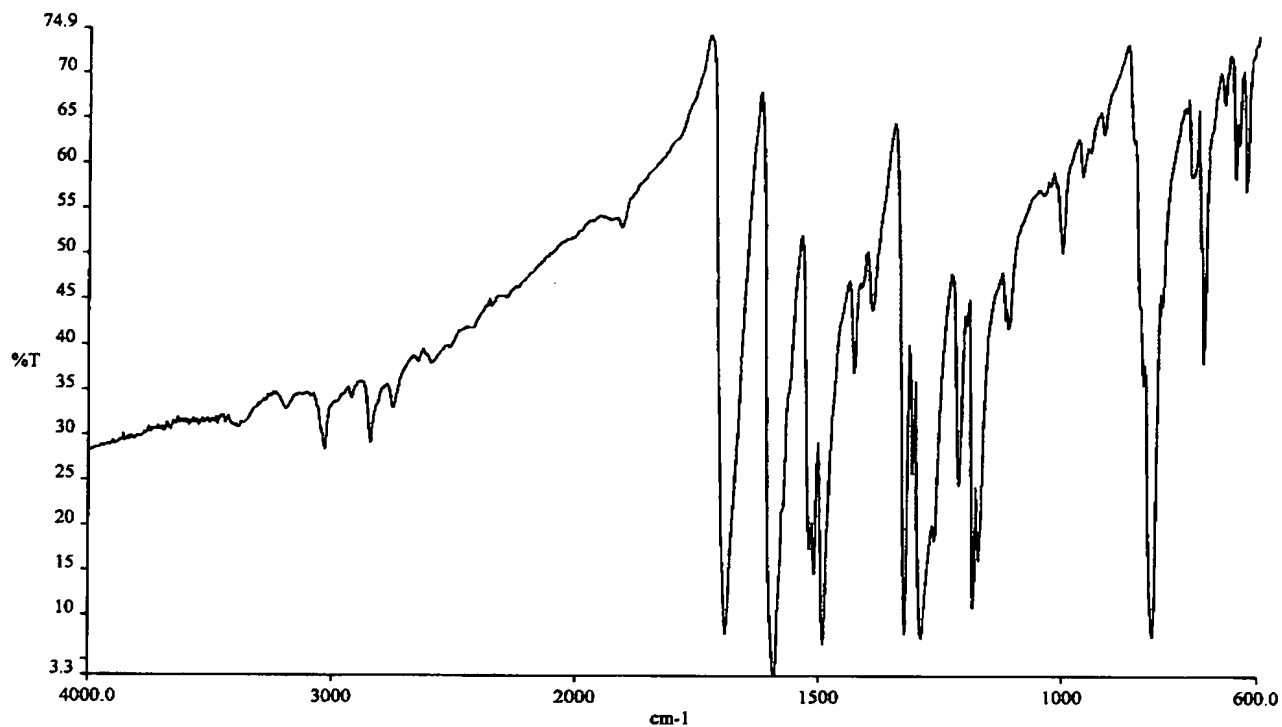
【0118】

- 【図 1】 実施例 1 で得られたジアルデヒド化合物の赤外吸収スペクトル図である。
- 【図 2】 実施例 2 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図である。
- 【図 3】 実施例 3 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図である。
- 【図 4】 実施例 4 で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図である。

【書類名】 図面

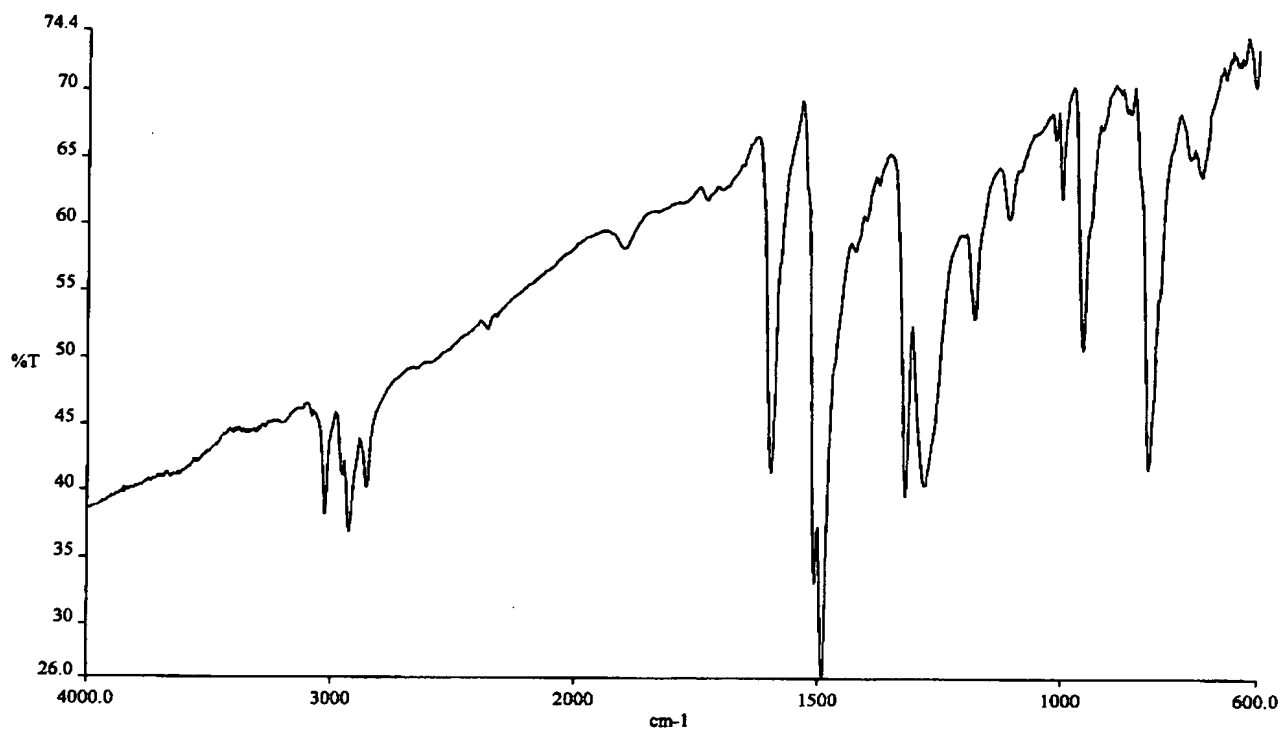
【図 1】

実施例1で得られたジアルデヒド化合物の赤外吸収スペクトル図



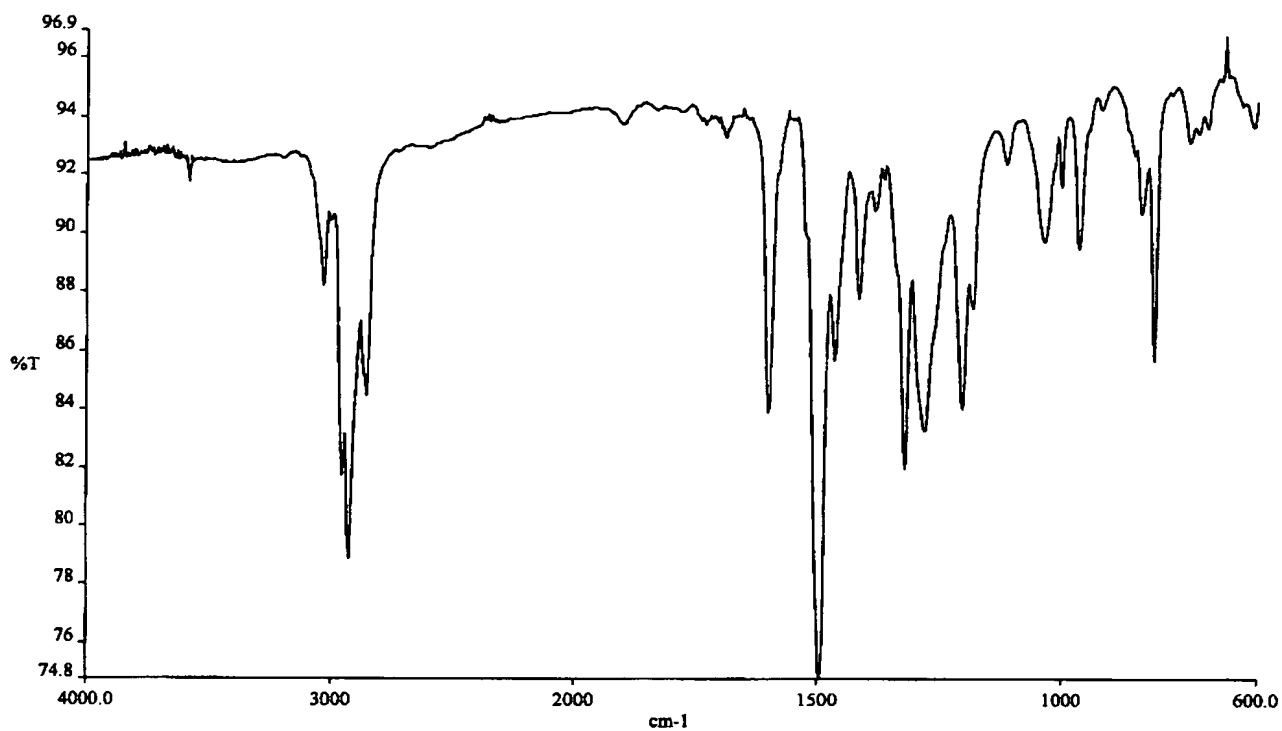
【図 2】

実施例2で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



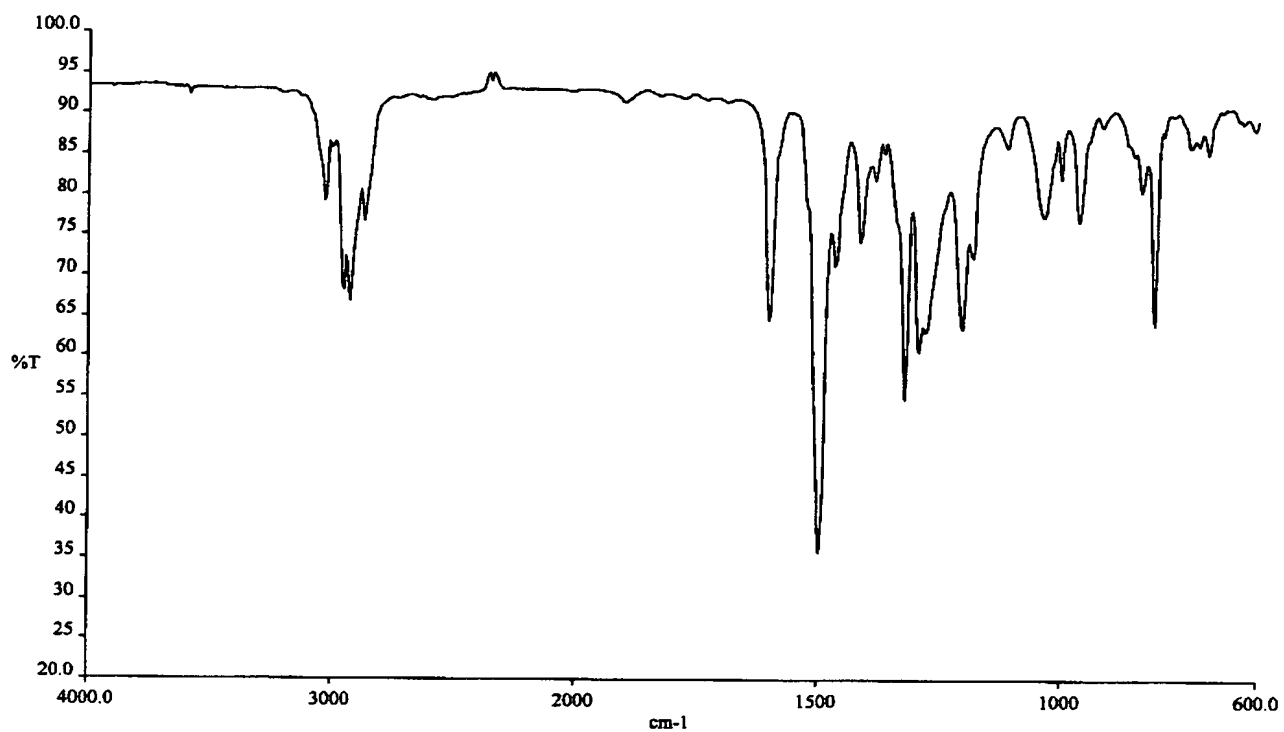
【図 3】

実施例3で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



【図 4】

実施例4で得られた重合体の赤外吸収スペクトル図



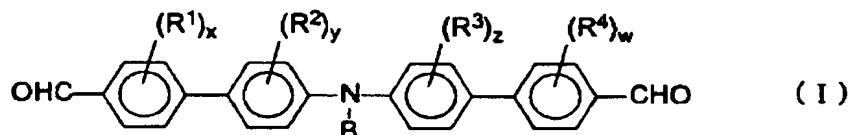
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、優れた発光特性を有すると共に耐久性に優れた有機薄膜EL素子用の高分子材料として、有機トランジスタの活性層用高分子材料として、また、電子写真感光体用材料などの有機エレクトロニクス用素材として有用な新規アリールアミン重合体を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明のジアルデヒド化合物は、下記一般式（I）で表される。

【化1】



〔（I）式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、直鎖もしくは分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基から選択される基を表し、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が各々複数存在する場合には、各々同一でも別異でもよく、
B は、単環式、非縮合多環式又は多環式の芳香族炭化水素基を表す。〕

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 4 8 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 5 月 1 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
氏 名	株式会社リコー